

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-323495

(43)Date of publication of application : 10.12.1996

(51)Int.Cl.

B23K 35/26  
H05K 3/34  
H05K 3/34

(21)Application number : 08-075848

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : SHIMOKAWA HIDEYOSHI  
SOGA TASAO  
NAKATSUKA TETSUYA  
ISHIDA TOSHIHARU

(30)Priority

Priority number : 07 75489 Priority date : 31.03.1995 Priority country : JP

## (54) LEAD-FREE SOLDER AND PACKAGING COMPONENT USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lead-free solder which is capable of soldering at the highest temperature to connect an LSI, parts or the like to the substrate, and provided with sufficient reliability in the mechanical strength even at high temperature, and to provide the packaging component using the solder.

CONSTITUTION: The lead-free solder has the composition consisting of, by weight 3-9% Zn, 1-16% Bi, 1-10% In, and the balance Sn, and satisfying  $Zn+Bi \geq 9\%$ . Alternatively, the lead-free solder has the component consisting of, by weight, 4-7% Zn, 5-13% Bi, 1-7% In, and the balance Sn, and satisfying  $Zn+Bi \geq 9\%$ . The soldering which is environmentally harmless, capable using the solder obtd. stably from the viewpoint of the resources, reduced in the cost, and capable of applying to the organic substrate which has conventionally been used at the same reflow temperature as that of the conventional Pb-Sn eutectic solder is attained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3460438

[Date of registration] 15.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-07737

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 06.05.2003

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-323495

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/26	3 1 0		B 2 3 K 35/26	3 1 0 A
H 0 5 K 3/34	5 0 7	7128-4E	H 0 5 K 3/34	5 0 7 C
	5 1 2	7128-4E		5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-75848	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月29日	(72)発明者	下川 英恵 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式 会社日立製作所生産技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平7-75489	(72)発明者	曾我 太佐男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式 会社日立製作所生産技術研究所内
(32)優先日	平7(1995)3月31日	(72)発明者	中塚 哲也 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式 会社日立製作所生産技術研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 小川 勝男

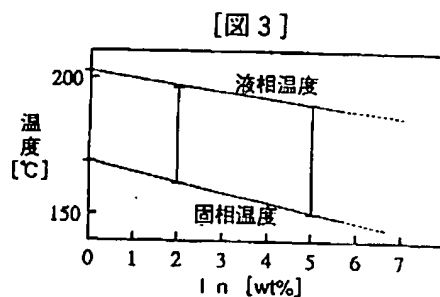
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛フリーはんだ及びそれを用いた実装品

(57)【要約】

【課題】基板にLSI、部品等を接続するために、最高温度220～230℃ではんだ付けが可能で、かつ150℃の高温でも機械的強度面で十分な信頼性を有する鉛フリーはんだ及びそれを用いた実装品を提供することを目的とする。

【解決手段】上記目的は、Zn: 3～9重量%、Bi: 1～16重量%、In: 1～10重量%、残部がSnから成り、且つZn+Bi≥9重量%である鉛フリーのはんだにより達成される。もしくはZn: 4～7重量%、Bi: 5～13重量%、In: 1～7重量%、残部がSnから成り、且つZn+Bi≥9重量%である鉛フリーのはんだにより達成される。これにより環境に優しく、資源的に安定供給可能で、コスト高にならず、また、従来のPb-Sn共晶はんだと同等のリフロー温度で従来から使用されている有機基板に半田付けが可能となる半田を提供できる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn: 3~9重量%, Bi: 1~16重量%, In: 1~10重量%, 残部がSnから成り、且つ Zn+Bi ≥ 9重量%であることを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項2】 Zn: 4~7重量%, Bi: 5~13重量%, In: 1~7重量%, 残部がSnから成ることを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項3】 電子部品と、該電子部品を実装する基板とを、 Zn: 3~9重量%, Bi: 1~16重量%, In: 1~10重量%, 残部がSnから成り、且つ Zn+Bi ≥ 9重量%である鉛フリーはんだにより接続したことを特徴とする実装品。

【請求項4】 電子部品と、該電子部品を実装する基板とを、 Zn: 4~7重量%, Bi: 5~13重量%, In: 1~7重量%, 残部がSnから成る鉛フリーはんだにより接続したことを特徴とする実装品。

【請求項5】 請求項1または2記載の鉛フリーはんだにおいて、 Sb: 1~3重量%, Ag: 1~3重量%, Cu: 1~3重量%のいずれか1つもしくは2種以上含有することを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項6】 前記鉛フリーはんだは、 Sbを1~3重量%, Agを1~3重量%, Cuを1~3重量%のいずれか1つもしくは2種以上含有することと特徴とする請求項3または4記載の実装品。

【請求項7】 請求項1、2、5のいずれかに記載の鉛フリーはんだにおいて、 その表面をSnもしくはSnを含む合金で1~10 μmの厚さで覆ったことを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項8】 前記鉛フリーはんだは、 その表面をSnもしくはSnを含む合金で1~10 μmの厚さで覆ったことを特徴とする請求項3、4、6のいずれかに記載の実装品。

【請求項9】 請求項1、2、5のいずれかに記載の鉛フリーはんだにおいて、 その表面をAuあるいはその合金で0.2 μm以下の厚さで覆ったことを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項10】 前記鉛フリーはんだは、 その表面をAuあるいはその合金で0.2 μm以下の厚さで覆ったことを特徴とする請求項3、4、6のいずれかに記載の実装品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板にLSI、部品等を接続するために、従来のPb-Sn共晶はんだの代替用として、はんだ付け温度220~230℃ではんだ付けが可能で、かつ機械的強度でもPb-Sn共晶と同等の信頼性を有するPbフリーはんだ組成及びそれを用いた実装品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に使用されているプリント基板材質は大部分はガラスエポキシ製である。ガラスエポキシ基板の耐熱温度はリフロー炉を用いた場合、最高220~230℃である。これに使用する接続用はんだは、Pb-63重量%Sn共晶はんだ(融点: 183℃)、若しくは共晶近傍で融点も類似なはんだ組成が使用されており、汎用的に用いられているガラスエポキシ基板の耐熱温度(230℃)以内で十分な接続が可能であった。また、高温での信頼性は製品によって異なるが最高150℃まで保証できた。以下、重量%をすべて%と示す。

【0003】 最近、米国では、のどろしに放置された電気製品からはんだ中に含まれる鉛(以下、Pbと記す)が酸性雨等によって溶出して地下水に溶け込み、これらの地下水は飲料水に使用されると人体に悪影響を及ぼすことが公表されている。そこで、環境、人体への毒性が少ないように、Pbを含有しないPbフリーはんだ合金がクローズアップされている。既に2元系はんだではSn-3.5%Ag(融点221℃)、Sn-5%Sb(融点240℃)はPbフリーはんだとして使用実績がある。しかし、融点が高過ぎるためガラスエポキシ基板のはんだ付けには使用できない。Sn-9%Zn(融点199℃の共晶)は融点は下がるが、一般に使用されているガラスエポキシ基板に電子部品を、220~230℃で大気中でリフローできない。すなわち表面が著しく酸化されやすく、CuもしくはNiに対するぬれ性がSn-Ag系、Sn-Sb系に比べ低下し、一般に使用しているロジン系のフラックス(塩素0.2%含有)を用いても、通常の230℃のリフロー温度では大気中で母材に対しほとんどぬれず、はんだ付けが困難であることが分かっている。

【0004】 他方、Sn-Bi系はんだ(代表組成Sn-58%Bi; 融点138℃)、Sn-In系はんだ(代表組成Sn-52%In; 融点117℃)があるが、融点が低すぎるためPb-Sn並みの高温強度を保証できない。従ってこれらの組成はPb-63%Sn共晶はんだ代替用のはんだと言えるものではない。このため、新たな組合せでの要求を満たす新はんだ材料の開発が要求されている。

【0005】 一方機械的性質に注目した材料としては、主成分としてSn、AgにZnを添加した無鉛ハンダ材料が特開平6-238479号公報に記載されている。このはんだは、Sn-Agはんだのはんだぬれ性に対する優れた特性を維持しながら機械的強度、クリープ特性を改善するためにZnを加えたものである。しかし、Sn-3.5%Ag-1%Zn3元合金の融点はその公報に記載されている様に約215℃であり、従来のSn-Pb共晶はんだの代替材料としてガラスエポキシ基板のはんだ付けにそのまま用いることはできない。

【0006】 以上のように、はんだ付け温度及び強度信頼性が両立できるPb-Sn共晶はんだの代替材料は見

あたらない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来のガラスエポキシ基板を中心とする有機基板にSL、部品等の電子部品を高信頼で実装するため、230℃以下でリフローまたはフローでき、かつ使用実績のある一般のフラックスでCu導体上、および部品のSn系はんだめっき端子等に対して十分なぬれ性を確保できる、Pbを用いない、Pb-Sn共晶はんだの代替用はんだを供給することを目的としている。

【0008】つまり本発明の目的は、融点は150℃程度での高温での使用に耐えるため固相温度が少なくとも150℃以上、望ましくは155℃以上、また、基板、部品に対する熱影響を小さくするため、液相温度は最高195℃以下とすることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、Pbフリーはんだとして、環境への影響が少なく、人体への毒性が少なく、資源の枯渇の問題がなく、目的の溶融温度範囲を持ち、ぬれ性を確保できるSn-Zn-Bi-Inの4元系はんだをベースにしたはんだ組成を検討した。この4元系はんだの融点はわかっていない。このため、組成と融点(固相温度、液相温度)との関係、組成とぬれ性、物性、機械的特性等の関係等を明らかにする必要があった。本発明のはんだは、Znが3~9%、Biが1~16%、Inが1~10%、残部がSnであり、且つZn+Bi≥9%であるSn-Zn-Bi-In系をベースとした合金、望ましくはZnが4~7%、Biが5~13%、Inが1~7%残部がSnである合金、あるいはこれらの合金にAgを1~3%、Sbを1~3%、Cuを1~3%のうちいずれか1つもしくは2種以上を添加してぬれ性、機械的性質を改良したものである。また更に、これらのはんだ表面にSnまたはSn合金を1~10μm、もしくはAuを0.2μm以下被覆したものである。

【0010】はんだ組成を上記に限定した理由は次の通りである。Snをベースにした2元系共晶はんだのうち、Sn-Pb共晶はんだの代替材料として、Sn-Pb共晶はんだの融点183℃に最も近いのはSn-9%Zn合金である。しかし、この合金でも融点は199℃であり、またZnの表面酸化の問題もあり、前述した如く従来の大気中、220℃~230℃のリフローは難しい。そこで、このSn-Zn系合金の融点を低温化させることが可能と考えられる材料でかつ、環境、実績、コストの面で総合的に優れるBi、Inを添加することでこの問題点を解決することにした。

【0011】まず、Inについては、Inが10%を超えると環境に対する耐食性に問題が出てくる。またInが多くなるとはんだのコストが高くなり実用的でない。従ってInの添加量は10%以下、望ましくは7%以下

におさえる必要がある。また、1%以下になると所定の効果が得られない。

【0012】Bi量についてはBiが17%を超えるとInを添加した時に固相温度が150℃を下回ってしまう。更にBiを多く添加すると、はんだの脆化を引き起こす。このためBiは16%以下、望ましくは13%以下とした。つまりBiが16%以下であれば固相温度150℃以上を確保でき、13%以下であれば固相温度155℃以上を確保できるからである。この固相温度150℃を基準としているのは、150℃程度の使用状態での信頼性を確保するためである。従って固相温度を155℃以上にすれば、150℃程度の使用状態での信頼性をさらに向上させることができる。また、Biが1%以上、望ましくは5%以上としたのは、それ以下であれば、液相温度が上昇しすぎてしまうからである。つまり、BiやInを添加すると全体の液相温度は下降するものの、Biが5%未満(特に1%未満)であれば、本発明の期待する液相温度：195℃以下を実現できないからである。

【0013】Znは酸化されやすく酸化膜は強固であり、ぬれ性を劣化させる要因となる。このためZnの添加量はできるだけ少なくする必要がある。Znは9%以下であれば、従来のロジン系フラックス(ハロゲン含有)、N<sub>2</sub>雰囲気下で、ぬれ性が確保できる。従ってZn量は9%以下、望ましくは7%以下とした。Zn量は9%以下であれば、O<sub>2</sub>が100ppmの場合に必要なぬれ性を確保でき、7%以下であれば、O<sub>2</sub>が1000ppmの場合に必要なぬれ性を確保できるからである(図6参照：図6については後述する)。Znを3%以上、望ましくは4%以上としたのは、それ以下であれば、液相温度が上昇しすぎてしまい、BiやInを添加したとしても、本発明の期待する液相温度：195℃以下、固相温度：150℃以上を実現できないからである。

【0014】前述の如く、Zn、Bi、Inが少ないSnリッチの領域では、融点(液相温度)が高くなってしまふので、Sn-Zn系合金にIn、Biを添加して、目的の融点域(液相温度：195℃以下)に入るには、Znは3%以上、Biは1%以上で且つ、Zn+Biが9%以上、望ましくはZnが4%以上、Biが5%以上である必要がある。ここでZn+Biを9%以上としたのは、Zn+Biが9%未満であれば、全体の液相温度は205℃以上となり、Inを添加したとしても本発明の期待する液相温度：195℃以下を実現できないからである。

【0015】以上から、このような組成のはんだ合金はPbを含有しないので、環境、人体に対して毒性が少なく、融点的には220~230℃のリフローが可能であり、かつ150℃付近での接続信頼性も保証でき、ぬれ性、機械的強度、コストの面に優れたはんだ合金を供給することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】図1はSn-Zn-Biの3元系はんだの公知の状態図〔International Critical Tables, 2(1927), 418〕である。全体の概略的な融点(液相温度)の温度分布は分かるが、詳細な分布、明確な温度等は分かっていないのが実状である。また、液相温度と固相温度との関係は不明である。更にこれらSn-Zn-Biの3元系合金にInを添加した4元系はんだについては液相温度さえも知られていない。そこで、まずSn-Zn-Bi 3元系について、固相温度を測定した結果を図2に示す。合金の作成はそれぞれ材料を正確に秤取り、N<sub>2</sub>雰囲気中でつば内で加熱し、十分攪拌した後急冷させて行った。融点測定はDSC(Differential Scanning Calorimetry)を用いて2℃/分の昇温速度で行った。図2はZnが3, 5, 7, 9%のとき、Bi量を変えたときの固相温度である。この結果から、Znが3~9%の範囲で、Znの量によって固相温度は変わらず、

ほぼBiの量によって固相温度が決まることがわかった。Biは17%の含有量を超えると固相温度は150℃を下まわってしまう。従って150℃での信頼性を確保するためには、更にInを1%以上添加することを考えれば、Bi量は16%以下、望ましくは固相温度が155℃以上になるように13%以下である必要がある。【0018】次に、In添加の効果を示す。Biを10%、Znを5%、残りSnを混ぜた合金(Sn-10%Bi-5%Zn)にInを2, 5%添加した時の融点を図3に示す。Sn-10%Bi-5%Zn合金では、液相温度は202℃と高いため、ガラスエポキシ基板に対して、電子部品を220~230℃でリフローはんだ付けすることは困難である。しかし、このはんだ合金にInを添加すると、図3のように固相温度、液相温度ともに下がり、Inを5%添加した時には液相温度が189℃、固相温度が150℃と目的の融点領域に入ることがわかった。このように、Sn-Zn-Bi 3元系合金にInを添加してゆくと、固相温度、液相温度がともに下がり、目的の融点領域のはんだ合金が得られることがわかった。この結果は、他の組成のSn-Zn-Bi合金についても同様で、In添加により融点が下がる。

【0019】また、Inは、はんだのぬれ性を向上させる働きをする。Biを15%、Znを5%、残りSnを混ぜた合金(Sn-15%Bi-5%Zn)にInを1, 3, 5%添加した合金について、はんだのぬれ性を測定した。測定は、直径1mmの各組成のはんだボールをCu板上にのせ、フラックスを塗布し、ホットプレート上で100℃/分で液相温度より50℃高い温度まで加熱し、凝固後の拡がり面積を測定した。雰囲気は、大気中で行った。この結果、Inを加えない合金の拡がり面積が100%とすると、1, 3, 5%添加した合金の拡が

り面積はそれぞれ103%, 110%, 113%となった。即ち、Inの添加により、はんだのぬれ性が向上する。

【0020】次に、Zn, Biが少ない領域について説明する。図4は、Znが5%以下の範囲内で、Bi量を変えたときの液相温度である。これから、Bi量が一定の時は、Znが少なくなると液相温度が上昇し、Zn量が一定の時はBi量が少なくなると液相温度が上昇することがわかった。また、図5にBi量を10%に固定したときの液相温度と固相温度の温度差を示したが、Znが少なくなると温度差が大きくなる。従ってInを1~10%添加して、目的の融点領域のはんだ合金を得るためには、In添加により融点が下がることを考慮すると、Znは3%以上、Biは1%以上で且つ、Bi+Znが9%以上、望ましくはZnは4%以上、Biは5%以上である必要がある。

【0021】次に、Zn量のぬれに及ぼす影響を示す。図6は、Sn-10%Bi-2%InにZnを添加した時のはんだの拡がり面積を示した。実験は、組成を変えたはんだボールをCu板上にのせ、フラックスを塗布し、ホットプレート上で100℃/分で液相温度より50℃高い温度まで加熱し、拡がり面積を測定した。雰囲気は、酸素を100ppm以下、及び、1000ppm以上含む窒素中で行った。はんだボールの大きさは、直径1mmであり、フラックスはロジン系で塩素を0.2%含有するものを用いた。この結果から、酸素が100ppm以下ではZnが9%で少しぬれ性が劣化するだけだが、酸素が1000ppm以上になるとZnが7%でぬれが劣化することがわかった。現状の窒素リフロー炉を用いることなどを考えると、Znは、9%以下、望ましくは7%以下である必要がある。

【0022】以上のように定められた組成のSn-Zn-Bi-Inの合金のうち、いくつかの組成の合金についてのはんだ付け性、強度等を述べる。

【0023】〔実施例1〕Sn-10%Bi-5%Zn-5%Inはんだは、上記の様に目的の融点域にあるので、ガラスエポキシ基板に対して電子部品と220~230℃ではんだ付けが可能であり、また高温における信頼性を確保することができる。このSn-10%Bi-5%Zn-5%In合金を粒径40~50μm程度の粉末状にして、これにフラックス成分を全体の約10%混ぜてはんだペーストを作成した。フラックス成分は溶剤、ロジン、活性剤、有機ハロゲン、粘着剤等である。はんだの粘度は約50万cpsに調整した。有機ハロゲン中に含まれる塩素量は約0.15%とした。このはんだペーストをガラスエポキシ基板上に約150μmの厚みになるように印刷し、0.5mmピッチのQFP(Quad Flat Package)を搭載して100ppmの酸素濃度にしたN<sub>2</sub>雰囲気中でリフローした。0.5mmピッチQFPのリードは42アロイ上にSnめっきが7μm程度施してあ

る。リフロー温度は予熱が140℃約30秒、本加熱が220℃を30秒、最高温度は230℃とした。このように上記はんだ合金ではんだ付けしたQFPのリード部は、従来のSn-Pb共晶はんだペーストを用いた場合と比べ、フィレット部の形成が十分とは言えないが実用上問題のない範囲である。またフラックスの適正化によりぬれ性も十分確保される。

【0024】はんだ付けしたQFPに対して信頼性を確認するため、-55℃を30分、125℃を30分を1サイクルとする温度サイクル試験を行い、SEM (Scanning Electron Microscopy) 10 10ではんだフィレット部のクラックの発生を観察した。この結果500サイクルでも僅かなクラックが発生するだけで、Sn-Pb共晶はんだと同様に寿命に影響を与える程のものではない。また、上記はんだペーストでQFPをはんだ付けした基板を炭化水素系の有機溶剤で洗浄し、絶縁抵抗を測定したがSn-Pb共晶はんだペーストを用いた場合と同程度の絶縁抵抗が得られた。このようにSn-10%Bi-5%Zn-5%Inの合金を用いることにより、Pbを含有しなくても、従来のSn-Pb共晶はんだと同様に 20 20はんだ付けが可能であることが確認できた。

【0025】〔実施例2〕実施例1と同様にBiを13%、Znを5%、残りSn (Sn-13%Bi-5%Zn)合金についてInを添加した例を示す。Sn-13%Bi-5%Zn合金では、液相温度は194℃、固相温度は157℃であり、ほぼ目的の融点を有するが、更に液相温度を下げるためにInを3%添加した。このSn-13%Bi-5%Zn-3%In合金においては、液相温度は189℃、固相温度は151℃となり、220~230℃でのリフローはんだ付けが可能である。このはんだ合金に対して実施例1と同様にフラックス成分と混ぜ合わせてはんだペーストを試作した。はんだ付け性を0.5mmピッチのQFPリードをペーパーリフローではんだ付けした結果、Sn-Pb共晶と同様の結果が得られた。ペーパーリフローはN2リフローと同様に、はんだの酸化によるぬれ的大幅な低下をおさえることができる。

【0026】〔実施例3〕Biを15%、Znを5%、残りSnであるSn-15%Bi-5%Zn合金に対してInを添加してはんだ合金を作成し合金の強度を測定した。試料はそれぞれの合金を1(t)×2(w)mm× 40 40平行部10mmの試験片に加工した。

【0027】引張速度が0.05mm/minの時の引張強度を図7に示した。Inを加えることにより融点を低下させるとともに強度も改善することがわかった。この合金について、125℃で200時間高温放置をし、同条件で引張強度を測定したが、高温放置による強度の劣化は見られなかった。

【0028】また、Biが13%、Znが5%、残りがSnであるSn-13%Bi-5%Zn合金にInを添 50 50

加したはんだ合金について室温、及び高温での伸び率を測定した結果を図8に示した。高温での伸び率は、各組成について100℃、125℃、150℃の高温槽内に放置して十分平衡に達したところで測定を行なった。この結果、Inの添加により高温での伸びが上昇することがわかった。従って、Inの添加により、接続時の材料間の熱膨張差によって生じる応力を緩和でき、製品の信頼性が向上するといえる。

【0029】このように高温で伸びの良いはんだは、リードの無い構造、つまり、Siチップのダイボンディング、BGA (Ball Grid Array)、フリップチップ実装のようなはんだバンプを用いた構造体、及び、はんだ箔を用いたモジュール接合等において特に効果がある。これは、QFP等のようにリードを用いてはんだ付けされる構造体では、部品、基板材料間の熱膨張差によって発生する応力が、リードの変形によって吸収され、はんだへの影響を小さくすることができる。また、実稼働時のくり返し応力もリードの変形によって吸収できる。従って、伸びの悪いはんだでも使用可能範囲は広い。しかし、リードのないはんだのみを介した構造では、熱膨張差によって発生する応力を、すべてはんだが吸収しなければならない。このため、伸びの悪い、硬いはんだ材料では、応力を吸収できず、界面に応力が集中してクラックが発生し、はんだ付け界面での破壊が起こってしまう。しかし、Inを添加することにより、高温での伸びが向上し、且つ柔らかくなるので、はんだにかかる応力をはんだ内の変形によって吸収できる。また、Siチップをダイボンドする場合などは、柔らかい接合ができるので、Siチップの破壊を防止できる。従って、特に 30 30はんだバンプを用いた実装構造体、及びSiチップを接合する構造体の信頼性向上に寄与できる。

【0030】〔実施例4〕Znを7%、Biを8%、Inを5%、残りSnからなる合金(Sn-7%Zn-8%Bi-5%In合金)を用いて、約100μmのはんだボールを作成した。このはんだ合金は目的の融点領域を有する。このはんだボールに2μmのSnめっき、Sn-Biめっき及び、Sn-Inめっきと3種類の表面処理を施した。表面処理の前処理として、Sn-7%Zn-8%Bi-5%In合金を硫酸を含む溶液に浸せきさせ表面の酸化膜を完全に除去した。めっきはバレルめっきで行った。このように表面処理すると、表面はSnもしくはSn-BiめっきもしくはSn-Inめっきで覆われているため、ぬれの阻害原因となるZnの溶融時の酸化が起きにくいと、表面が被覆されていないはんだボールに比べて、基板パッド、部品の端子上的ぬれ性を確保できる。このため、活性の弱い通常のフラックスを用いて、最高230℃の温度でエアリフローが可能となる。このときはんだ上に被覆したSnまたはSn-BiまたはSn-In量はペースト中のはんだ量と比較して少ないので、成分はほとんど変化しない。従って、最

終的なはんだ組成の融点は、もとのはんだの融点とほとんど変わらなかった。この表面処理を施したはんだボールについて230℃におけるCu板上でのぬれ拡がり面積を測定した。フラックスはロジン、及び有機ハロゲンを塩素が0.15%になるように添加したイソプロピルアルコール溶液を用いた。これによるとSnめっきまたはSn-BiめっきまたはSn-Inめっきを施したはんだボールのぬれ面積は、Sn-Pb共晶はんだを100%とすると、それぞれ75%、74%、78%であり実用化可能なぬれ性を確保でき、被覆をしなかったはんだボールの68%よりぬれ性が向上した。

【0031】同はんだ合金に対してAuめっきを0.1μm被覆したはんだボールを同様に作成したが、このはんだボールも被覆しないはんだボールに比較してぬれが改善したことを確認した。

【0032】〔実施例5〕図9に、本発明のはんだをパワーモジュール実装に適用した例を示す。図9中の(a)はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板、(b)はCu基板を使用した例である。

【0033】

- 1) Zn8%、Bi8%、In10%、残りSn
- 2) Zn8%、Bi5%、In10%、残りSn
- 3) Zn8%、Bi4%、In10%、Ag1%、残りSn

上記はんだ箔(t=0.1~0.15mm厚)1を作り、蒸着、電子ビーム等でメタライズ2を施した10mm角のSiチップ3を、厚膜のメタライズを施したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板4、Cu基板5等にはんだ付けした。Siチップ3には、Cr(0.1μm厚)-Ni(1.5μm厚)-Au(0.1μm厚)のメタライズ2を施し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板4には、W-Niめっき-Auめっきのメタライズ6、Cu基板5にはNiめっき7を施した。はんだ付けは、窒素雰囲気中で、はんだ箔表面を清浄後、高温まで安定な酸化防止膜を塗布後に行なった。接合後の温度サイクル試験(-55~125℃)での1000サイクル後の特性劣化は、熱膨張係数の差の大きいCu基板の場合でも少なかった。

【0034】Inを10%入れることで、はんだ自体の硬さを低減し、高温での伸びを向上させることができる。このため、Siチップに対する応力的負担が少なく、大形チップでもダイボンドが可能である。はんだ供給法として、はんだ箔以外にはんだペーストでも可能である。はんだペーストの粒径は30~50μmとし、ペーストのポットライフ向上のため、粒子表面が直接ロジンを接しない処理を施して、接続時に溶けて接合される工夫を施した。

【0035】

【発明の効果】以上のように、本発明のSn-Zn-Bi-In系はんだは、Pbを含有しないので環境、人体に対して有害でなく、資源的に安定して供給可能で潤滑の問題がなく、コスト高にならず、かつ、従来のPb-Sn共晶はんだと同等のリフロー温度で従来から使用されているガラスエポキシ基板に、同一のリフロー装置ではんだ付けできる。本はんだは強度が強く、特に高温での強度、耐クリープ強度に優れる。電子部品の継手としても従来のPb-Sn共晶と同等の信頼性を有している。なお、有機基板をとしてガラスエポキシを対象としたが、コンポジット基板、紙フェノール基板、紙エポキシ基板、ケブラーエポキシ基板等も耐熱温度としてはガラスエポキシ基板とほぼ同等であることから、適用可能である。ガラスポリイミド、ケブラーポリイミド、セラミック基板等は耐熱温度は高いので、これらのはんだを使用しても温度的制約は受けない。

【図面の簡単な説明】

【図1】公知となっているSn-Zn-Bi三元系状態図(液相温度)を示す。

【図2】熱分析によるZn:3~9%、Bi:0~30%、残りSnの範囲内の固相温度を示す。

【図3】熱分析によるZn:5%、Bi:10%、In:2~5%、残りSnの範囲内の液相、固相温度を示す。

【図4】各Bi含有量のはんだ合金について、Zn:0~5%の範囲内の液相温度を示す。

【図5】熱分析によるBi:10%、Zn:0~5%、残りSnの範囲内の固相、液相温度差を示す。

【図6】Bi:10%、In:2%、残りSnの時、Zn量のぬれ性に及ぼす影響を示す。

【図7】Zn:5%、Bi:15%、In:0~5%、残りSnの範囲内の引張強度を示す。

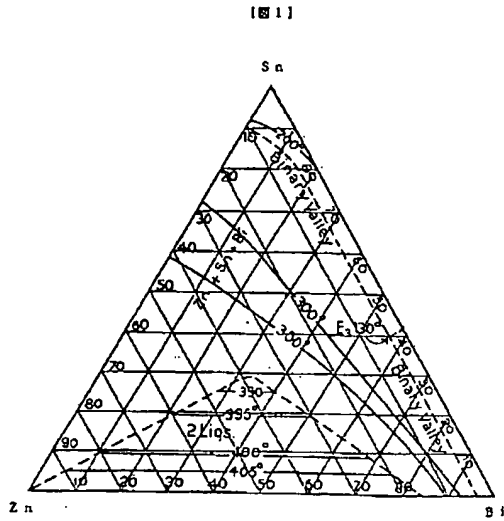
【図8】Zn:5%、Bi:13%、In:0~2%、残りSnの範囲内の室温、高温伸びを示す。

【図9】本発明のはんだをパワーモジュール実装に適用した例を示す。

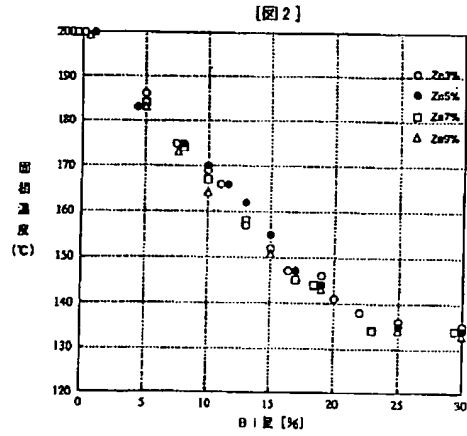
【符号の説明】

- 1: はんだ箔
- 2: Cr-Ni-Au
- 3: Siチップ
- 4: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板
- 5: Cu基板
- 6: W-Niめっき-Auめっき
- 7: Niめっき

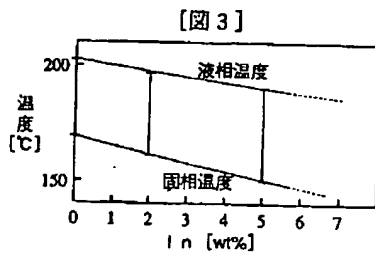
【図1】



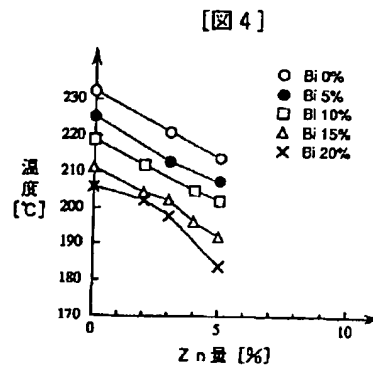
【図2】



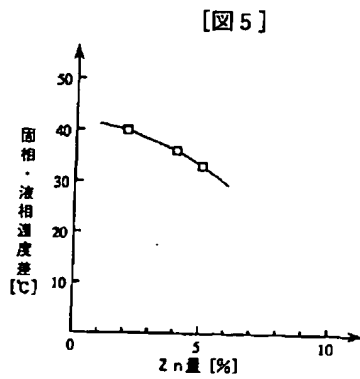
【図3】



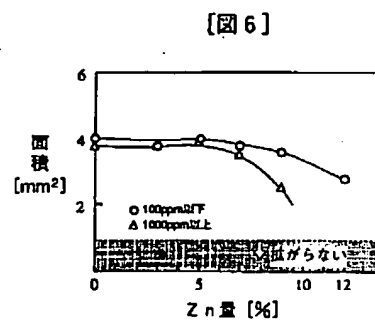
【図4】



【図5】

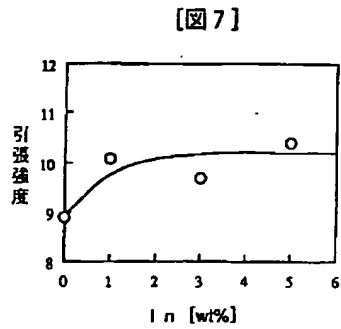


【図6】

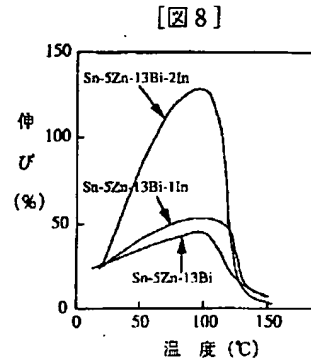




【図7】

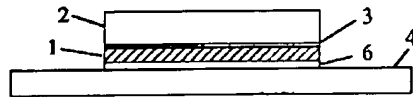


【図8】

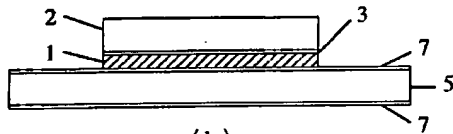


【図9】

【図9】



(a)



(b)

フロントページの続き

(72)発明者 石田 寿治  
 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地株式  
 会社日立製作所生産技術研究所内